

Различные самовоспламеняющиеся вещества

Dr. Herbert Ellern

Перевод с английского: Примак А. В.

Источник: "Military and civilian pyrotechnics" by dr. Herbert Ellern / formerly Staff Scientist, UMC Industries Inc., St. Louis Mo / Chemical Publishing Company Inc. / New York - 1968.

Различные самовоспламеняющиеся вещества

В данной главе речь пойдет о некоторых самовоспламеняющихся веществах. Они действуют подобным образом, в естественном своем состоянии, либо после специальной подготовки или диспергирования. У щелочных металлов с увеличением их атомного веса, усиливается тенденция к спонтанному воспламенению: литий и натрий не должны воспламеняться на воздухе при комнатной температуре и даже при температурах их плавления; калий же окисляется настолько быстро, что начинает плавиться и воспламеняется, особенно при приложении давления. В последнем случае кусочек размером 2 см^3 загорелся и взорвался после нескольких надрезов ножом. Рубидий воспламеняется в сухом кислороде, а цезий горит на воздухе после удаления инертной смазки.

При дальнейшем увеличении реакционной способности щелочных металлов, они плавятся в интенсивно перемешиваемых углеводородах, таких как ксилол, температура кипения которых выше температуры плавления металла. Это процесс гранулирования материала.

Влага воздуха играет в этих окислениях определенную роль. Соответственно с Holt и Sims натрий и калий могут находиться в атмосфере кислорода, предварительно высушенного пятиокисью фосфора. Более того горение металла прекращается при помещении его в атмосферу сухого кислорода.

Более практичный способ гашения возгораний щелочных металлов – это лишить их доступа кислорода путем покрытия сухими щелочными хлоридами, кальцинированной содой или графитом (углекислый газ, тетрахлорметан, и особенно бикарбонат натрия бесполезны или опасны). Графит занимает особое место при использовании с расплавом калия, т. к. он мгновенно поглощает пары воды, набухает и разрушает металл. Если эти смели лишены избытка калия, то при нагревании в вакууме данных самовоспламеняющихся соединений, они приобретают необычную структуру описываемую формулами C_8K и $\text{C}_{16}\text{K}_{91}$. подобные «вставки» рубидия и цезия в парах металла над графитом были недавно описаны во французской статье.

Nauffe рассматривает окисление поверхности щелочного металла, цитируя теории Pilling и Bedworth, говорящие, что чем меньше объем сформированной оксидной пленки, тем интенсивнее реакция. С другой

стороны большое количество оксида на некоторых тяжелых металлах образует защитный слой.

Однако эта теория не объясняет существование самовоспламеняющегося железа и явление воспламеняемости в полной мере, путем сравнения отношения объема оксида к объему элемента, как показано в таблице 2. Кроме того при анализе проблемы автоокисления щелочных металлов, необходимо учитывать различные типы оксидов образующихся при горении этих металлов в воздухе, например: Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 .

Таблица 2 – Отношение объема оксида к объему элемента
(в соответствии с Pilling и Bedworth)

Na	0.32	Mg	0.84	Cu	1.70
K	0.51	Al	1.28	Si	2.04
Li	0.60	Pb	1.31	Fe	2.06
Sr	0.69	Th	1.36	Mn	2.07
Ba	0.78	Zr	1.55	Co	2.10
Ca	0.78	Ni	1.68	Cr	3.92

Сплав натрия и калия с содержанием 77.2% калия, образует эвтектику с точкой замерзания 12.3°C . Этот жидкий сплав, возможно, из-за быстро возобновляемой поверхности, спонтанно воспламеняется, особенно при падении с нескольких футов на деревянную поверхность.

«NaK» (произносится как), сплав называемый эвтектическим, также как и щелочные металлы, в общем нашел применение в качестве агентов для отвода тепла в ядерных реакторах и в стержнях клапанов автомобильных двигателей внутреннего сгорания. Такое использование привело к особой серии статей в литературе по вопросу свойств этих веществ и их применения.

Реакционность щелочных металлов на воздухе более или менее созрала в сделанных ранее описаниях гидридов, а также в нескольких малоизвестных веществах, таких как силициды (W. Klemm 1948). Brauer описывает подготовку этих соединений и характеризует их следующим образом: NaSi самовоспламеняющийся в состоянии пудры; KSi дымит и воспламеняется на воздухе; контакт с водой всех четырех (т. е. силицидов Na, K, Rb, Cs) пожаро и взрывоопасен.

Теперь мы переходим к элементам и соединениям, которые в порошкообразном, более или менее грубодисперсном состоянии, являются стабильными или по крайней мере воспламеняются не спонтанно. Для того, что бы превратить их в самовоспламеняющиеся, разнообразие процедур сводится к увеличению поверхности этих веществ.

При нагревании в вакууме азидов стронция и бария до температур 140 и 160°C , соответственно, освобождается азот, и образуются щелочноземельные металлы. Тонкоизмельченные стронций и барий воспламеняются при поступлении воздуха.

О подобном получении самовоспламеняющихся стронция и бария сообщил Tiede. Он также упоминает о разложении азидов лития и кальция, при тех же условиях, но с замечанием, что азид лития довольно взрывоопасен при нагревании.

Ниже приводится общий ряд наиболее применяемых методов, посредством которых могут быть получены самовоспламеняющиеся тяжелые металлы и вещества:

1. Пирогенное разложение при «низких» температурах органических солей, например солей винной кислоты. Этот процесс позволяет получить самовоспламеняющиеся металлические порошки с малым размером частиц.

2. Восстановление водородом измельченных окислов при относительно низких температурах.

3. Преобразование сплава в губку, или просто сам процесс легирования, даже если другие металлы неактивны, как и в случае с некоторыми амальгамами.

4. Электролиз расплавов некоторых солей металлов, с использованием ртутного катода. В результате амальгамы или смеси дадут самовоспламеняющиеся металлы после удаления ртути путем дистилляции.

1, 2 и 4 – процессы производства металлических порошков с малым размером частиц, но причина самовоспламенения во всех случаях, пока не изучена в полной мере. Некоторые эксперименты объясняют это причиной поглощения водорода. В других случаях, очевидно, что металл большой чистоты более склонен к самовозгоранию, а присутствие водорода снижает его активность. Эти различия, однако, не противоречат друг другу, поскольку они могут быть вызваны различными способами связи атомов водорода с реагирующими металлами.

Gmelin и Mellor называют ряд условий, при которых металлы могут самовозгораться. В справочниках отмечается, что смеси оксида железа с оксидом алюминия не взаимодействуют до высоких температур (красного каленья), и пирофорность (самовоспламеняемость) железа снижается за счет водорода.

Увеличение площади поверхности путем простого механического измельчения, иногда может приводить к самовозгорающимся продуктам. Так дело обстоит в шаровой дробилке некоторых нержавеющей сталей и «мишметалла» (сплав церия), под слоем углеводородов. Самовоспламенение после удаления жидкости в случае нержавеющей сталей объясняется отсутствием пассивирующего слоя на новообразованной поверхности.

Наиболее известными пирофорными металлами (используя этот термин в смысле спонтанного воспламенения), являются свинец, железо, никель, кобальт. Самовозгорающийся свинцовый порошок можно сделать самостоятельно, нагреванием определенных органических солей без доступа воздуха. Michael Faraday (1791 — 1867), в восхитительно малом объеме лекций, описывает

самовозгорающийся свинец, полученный при нагревании тартрата свинца в стеклянной трубе герметично закрытой с одного конца и запаянной с другого. Разрушив место запайки и встряхнув пудру в трубе, он продемонстрировал своей «юной аудитории» как мелкодисперсные частички загорались красными вспышками.

Кроме тартрата, другие органические соли, особенно оксалаты и форматы, позволяют более легко производить пирофорные металлы т. е. свинец, никель и кобальт, если пирофорное разложение осуществляется при «низких» температурах. Эти органические соли или оксиды никеля, кобальта, железа в атмосфере водорода, при около 300 °С представляют собой самовоспламеняющиеся металлы, но в случае железа, пирофорный оксид железа (FeO), может образовываться посредством водорода также как и восстановлением в среде окиси углерода.

Реактивность никеля увеличивается преобразованием его в «губку», также называемую катализатором Ренея, который используется при гидрировании органических соединений. Он получается путем сплавления никеля с алюминием в равных количествах, а затем удалением алюминия растворением в щелочи. Оставшийся губчатый никель должен находиться под водой или маслом, поскольку он вспыхивает в сухом состоянии. Как следствие его производства из сплава с алюминием этот пирофорный металл всегда содержит включения алюминия и водорода. При удалении последнего длительной аэрацией водной суспензии, материал теряет воспламеняемость.

При электролитическом окислении никеля на ртутном катоде, образуется интерметаллид, содержащий около 24% никеля, но при отгонке ртути остается только пирофорный никель. Железо и кобальт осаждаются электролизом на ртутном катоде из тонких суспензий. Осажденные таким образом железо и кобальт обладают пирофорными свойствами.

Хром, молибден и уран также описаны как самовоспламеняющиеся, Remy упоминает, что хром, полученный в мелкодисперсном состоянии из амальгамы, путем отгонки ртути, является самовозгорающимся на воздухе. В последней (1964) русской статье упоминается о пирофорных марганце и нитридах марганца полученных из амальгамы марганца. Металл получается после удаления ртути вакуумной дистилляцией нитридов когда удаление осуществляется в атмосфере азота.

Свидетельство высокой реакционной способности урана и некоторых урановых сплавов можно найти в отчете Hartman, Nagy и Jacobson, в котором говорится, что металлический уран в тонких слоях воспламеняется при комнатной температуре в течении нескольких минут, также как гидрид урана (UH₃) и гидрид тория (ThH₂).

Katz и Rabinowitch назвали порошки урана «обычно пирофорными», UO₂ (от урана и воды) «пирофорным», а UH₃ «часто пирофорным и воспламеняющимся от увлажнения».

В последнее время были изобретены процессы позволяющие производить металлические порошки в «ультрадисперсном» состоянии т. е. размером частиц

ниже 0.1μ . Горючие металлы типа алюминия имеющие средний размер частиц 0.03μ самовозгораются и должны находиться под слоем углеводородов.

Церий, торий и цирконий могут быть сделаны пирофорными путем легирования (сплавления). Амальгамы церия, сплавы церия и ртути, становятся твердыми когда содержание церия превышает 2%. При 8 – 10% церия эти амальгамы спонтанно возгораются на воздухе. Торий и цирконий при сплавлении с серебром, медью или золотом становятся более воспламеняемы, возгораются и взрываются при трении. Торий-серебряные сплавы в соотношении 1:1 являются самовоспламеняющимися. Эти сплавы тория с серебром 40 – 60%, полученные спеканием порошков описали Raub и Engels. Они также описывают сплавы тория с медью и золотом как «менее пирофорные». Сплавы циркония с серебром, медью или золотом самовозгораются при трении, а сплавы титана с медью или золотом стабильны.

Краткие упоминания будут даны некоторым самовозгорающимся низшим оксидам активных металлов. Этот интересный факт, что даже низшие оксиды обладают сильной тенденцией к дальнейшему окислению, способной привести к самовозгоранию, отмечен еще Ephraim для оксида индия (InO), полученного восстановлением водородом; оксида хрома (CrO), полученного окислением амальгамы металла; оксида ванадия (Va_2O_3). Оксид железа был описан выше.

Fricke и Rihl описали воспламеняемость чистого белого гидроксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) с образованием Fe_2O_3 при свободном доступе воздуха, но FeO_4 при медленном окислении. Гидрооксид железа нестабилен даже при отсутствии кислорода.

В последнее время описан пирофорный сульфид железа, полученный под слоем бензина из гидрированного оксида железа и сероводорода.

Легкая воспламеняемость некоторых обугленных органических веществ (трут) хорошо известна и может быть увеличена, нагреванием органических веществ с различными добавками без доступа воздуха. Такие пирофорные или полупирофорные углероды находили некоторое применение в прошлом. Портативные, самовозгорающиеся углеродсодержащие смеси в запаянных стеклянных трубках описаны в литературе второй половины прошлого столетия под именем «пирофоры», слово которое сегодня забыто.

Crass в своем описании предшественников современной спички, несколько подробно рассматривает эти смеси. Он включает «Гамбургские пирофоры» - обожженную и герметично запаянную смесь квасцов, муки и сахара, которая по сути является активированным углем; и «Заячьи пирофоры» изготовленные подобно берлинской лазури нагреванием до красного каленья и немедленно герметично запаянные. В 1865 г Roesling запатентовал подобную смесь в «герметичном сосуде», которая будучи насыпана в трубку для курения, доводилась ракуриванием до красного каленья и «зажигала» трубку.

До этого момента, все пирофоры, согласно сообщениям вели себя так при нормальных температурах и давлении. Если бы условия были таковы, что металл подвергался действию активного газа, например кислорода, при повышенных давлениях, некоторые металлы могли бы самовозгораться при комнатной температуре, даже в обычном состоянии. Это проявляется в

отношении «очищенного» циркония при давлении кислорода 300 lb/in² или выше, и для сплава Zircaloy-2 при определенных условиях.